

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Keemia instituut

ALAR HEINSAAR

**Erinevate tahkeoksiidkütuseelemendi katoodide võreparameetrite
sõltuvus potentsiaalist, hapniku osarõhust ja temperatuurist *in*
situ mõõtmistingimustel**

Magistritöö

Juhendaja: Ph.D Indrek Kivi

Tartu 2015

SISUKORD

SISSEJUHATUS	3
1. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE.....	5
1.1 Tahkeoksiidne kütuseelement	5
1.2 Röntgendifraktsioon analüüs.....	8
1.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia.....	11
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	14
2.1 Poolelementide valmistamine	14
2.2 Poolelementide mõõtmised	15
3. TULEMUSED JA ARUTELU	17
3.1 Skanneeriva elektronmikroskoobi (SEM-i) pildid	17
3.2 Valmistatud elektrodide röntgendifraktsioonanalüüs.....	19
3.3 Valmistatud elementide impedantsspektroskoopiline analüüs.....	29
4. KOKKUVÕTE	32
5. TÄNUAVALDUSED.....	33
6. SUMMARY.....	34
KASUTATUD KIRJANDUS	35

SISSEJUHATUS

Tahkeoksiidsed kütuseelemendid (TOKE) on väga efektiivsed seadmed kõrge kasuteguriga elektrienergia tootmisel. Kütuseelemendis (KE) toimub järjepidev kütuse ja oksüdeerija vaheline elektrokeemiline reaktsioon, mille tulemusena muundatakse kütuse keemiline energia elektrienergiaks ja soojuseks [1]. Algsed ideed ja materjalid olid välja pakutud Nernsti ja tema kolleegide poolt Gottingenis juba 19. sajandi lõpus. Suuremad arengud teoorias ja praktikas toimuvad kahekümnenenda sajandi seitsmekümnendatest aastatest [2]. Tänapäevani tuntakse suurt huvi TOKE-de vastu, kuna lisaks kõrgele kasutegurile, puudub kütuse elektrokeemilisel oksüdeerimisel keskkonnale kahjulike põlemisproduktide NO_x ja SO_x moodustumine.

TOKE-de negatiivseks küljeks on nende tundlikkus järskudele temperatuuri muutustele ja välistele mehhaanilistele mõjutustele. Samuti kärbivad TOKE-de konkureerimisvõimet teiste alternatiivsete energiamuundamise seadmete ees süsteemi eri osade degradeerumisest tingitud kahjustused. Kõrgest töötemperatuurist tingituna on TOKE pikaajaline käitumine mõjutatud muutustest materjalide kristallstruktuuris. On oluline koguda teadmisi TOKE-s kasutatavate materjalide struktuuriliste ja keemiliste omaduste kohta, et tõsta seadme töökindlust. Senised uuringud sobivate materjalide leidmiseks ja olemasolevate optimeerimiseks suurendavad TOKE tehnoloogia jõudmist energiaturule.

TOKE katalüütiline aktiivsus omab seost muutustega elektroodi kristallstruktuuris. Kõrge töötemperatuur ja aktiivsed keskkonnatingimused võivad põhjustada ebasoovitavaid reaktsioone elektrodide pinnal ja mittesoovitavate elektrit halvasti juhtivate faaside tekkimist. Seetõttu tuleks vaadelda nende faktorite mõju materjalide struktuursetele muutustele. Mõistmaks elektrodidega toimuvaid kristallograafilisi ja keemilisi muutusi oleks vaja neid uurida võimalikult TOKE töötingimustele lähedastes olukordades.

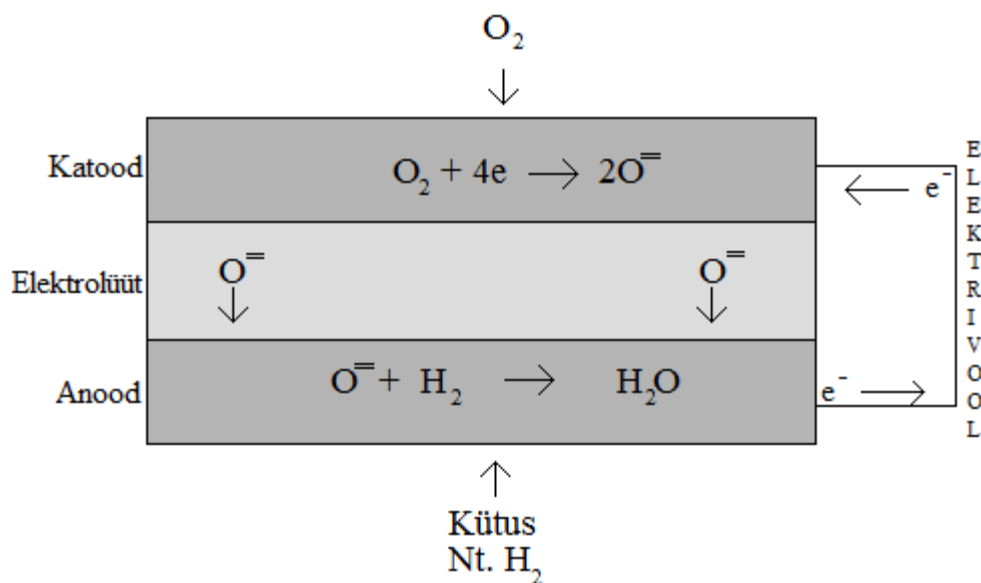
Antud töös on uuritud *in situ* kõrgtemperatuurse röntgendifraktsioonanalüüsi (HT-XRD) meetodil erinevatel katoodidel toimuvaid protsesse ning analüüsitud seal asetleidvaid kristallvõre parameetrite muutusi reaalsete katoodide töötingimuste korral ($T \geq 773 \text{ K}$ ja varieerides katoodiruumi gaase O_2 ja N_2 sissepumpamisega süsteemi) Lisaks füüsikalistele muutustele elektrodide struktuuris karakteriseeriti antud proove

ka elektrokeemiliselt, teostades selleks impedantsspektroskoopilist analüüsi. Katsete käigus varieeriti peamiselt elektrodide potentsiaali, hapniku osarõhku ning temperatuuri.

1. KIRJANDUSLIK ÜLEVAADE

1.1 Tahkeoksiidne kütuseelement

TOKE on hapnikioonjuhtivusel põhinev seade, mis muundab kütuse keemilise energia elektrienergiaks ja soojuseks. Koosnedes elektrood-elektrolüüt-elektrood süsteemist, paiknevad elektroodid tavaliselt tahke elektrolüüdi vastaskülgedel. Katoodil toimub hapniku redutseerumine ning anoodil kütuse oksüdeerumine, mille tulemusel tekib elektroodide vahel elektromotoorjõud [3]. Välise vooluringi abil suunatakse elektronid anoodilt tagasi katoodile, et saaks toimuda uuesti hapniku redutseerumine. Kuna kütuse oksüdeerimise reaktsioon on eksotermiline ja seade toodab rohkem soojusenergiat, kui on vaja TOKE töötemperatuuri saavutamiseks ning hoidmiseks, siis tuleb liigne soojusenergia seadmest välja juhtida, mis võimaldab TOKE-t kasutada ka soojusenergia allikana. TOKE keemilise energia muundamise arvutuslik kasutegur koos soojusenergiaga võib ulatuda kuni 90%-ni suurtes (üle 10 MW) jõujaamades.



Joonis 1. Tahkeoksiidse kütuseelemendi tööpõhimõtte lihtsustatud skeem.

Keraamilised kütuseelemendid töötavad tavaliselt küllaltki kõrgetel temperatuuridel (>873 K) ja seetõttu omavad nad muud liiki kütuseelementide ees mitmeid eeliseid, näiteks on kütuste valik oluliselt mitmekesisem, kütuse oksüdeerumine on efektiivsem kui madalamatel temperatuuridel töötavatel seadmetel ja seega on energia muundamise protsessi energeetiline kasutegur suurem. Nagu eespool

mainitud, siis töötavad keraamilised kütuseelemendid, sealhulgas TOKE-d, kõrgetel temperatuuridel. Selle tulemusena omavad keraamilised kütuseelemendid kiiret reaktsiooni kineetikat [4].

Kõrge töötemperatuur ja keerulised keskkonnatingimused seavad TOKE-s kasutatavatele materjalidele väga kõrgeid nõudmisi. Näiteks katood peab omama kõrget katalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisreaktsioonis. Selleks peab ta olema hea ioon- ja elektronjuht, nn. segatüüpi juht. Tahke elektrolüüt täidab ka separaatori ülesannet ja ta tohib omada ainult ioonjuhtivust. Takistamaks vesinikul difundeeruda katoodiruumi, ei tohi tahkes elektrolüüdis olla läbivaid poore. Elektrolüüdi ülesandeks on varustada anoodi pidevalt oksiidioonidega. Anood peab sarnaselt katoodile olema hea ioon- ja elektronjuht ning katalüütiliselt aktiivne. Anoodil toimub kütuse oksüdeerimine oksiidioonide toimel.

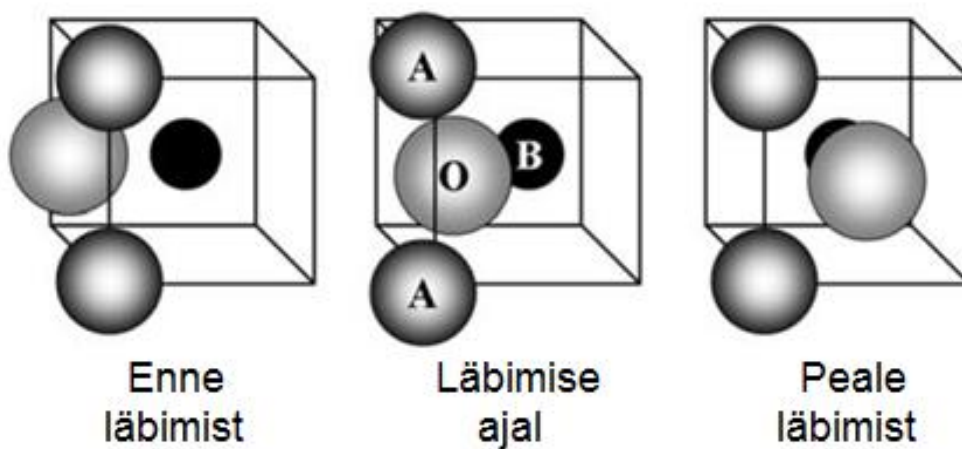
Gaasifaasi ja tahkise (elektroodi) piirpinnal toimuvate elektrokeemiliste elektrodireaktsioonide tõttu on oluline saavutada elektrodidele optimaalne poorsus. Pooride kaudu juhitakse lähteained elektroodi pinnal olevatesse aktiivtsentritesse (produkte pinnalt ära), samas ei tohi liigse poorsuse tõttu langeda elektroodi elektrit juhtivad omadused. Nii elektrodides kui elektrolüüdis kasutatavad materjalid peavad omama sarnast termilist paisumiskoefitsienti (TPK) ning olema keemiliselt stabiilsed ka kõrgematel temperatuuridel, et välistada TOKE ja selle erinevate komponentide degradeerumist delamineerumise tõttu [5].

Kuna TOKE-d töötavad kõrgetel temperatuuridel (873 – 1273 K), siis on kasutatavate kütuste valik lai [6,7]. Kõrge töötemperatuuri ja katalüsaatori juuresoleku tõttu on võimalik kasutada kütusena ka süsivesinikke, sest süsinik-süsinik sidemete lagundamine toimub hõlpsasti. Seetõttu ei pea kütusena kasutama ainult vesinikku, mis on TOKE tehnoloogia väga suur eelis [4].

TOKE tootmiskulude vähendamiseks ja degradatsiooniprotsesside aeglustamiseks tehakse suuri jõupingutusi töötemperatuuri alandamisega. Kuna alla $T = 873$ K saab kasutada konstruktsioonimaterjalidena roostevaba terast, aitab see loobuda kallitest keraamilistest detailidest ning siiani kasutatud väärismetallist kontaktimaterjalidest. Põhiliselt vajab TOKE kõrget temperatuuri, et termiliselt aktiveerida oksiidioonide juhtivust läbi tahke elektrolüüdi ning kiirendada elektrokeemiliste reaktsioonide, eriti O_2 elektroredutseerumise, toimumist. Aktiveeritud tseeriumoksiididel baseeruvad $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (GDC), $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ (SmDC), $Ce_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$ (ScDC) on head elektrolüüdi

kandidaadid eelkõige oma ioonjuhtivate omaduste poolest, ning seda juba mõõdukatel temperatuuridel (773 – 973 K) [7].

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (PSC), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) ja $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (GSC) perovskiitne keemiline koostis ja aatomite asetus määravad nende katoodide karakteristikud omadused. Tegemist on ABO_3 struktuuri tüübiga, kus A-asendit (kus tavaliselt asub ainult lantaan) on dopeeritud kahevalentse iooniga (stronstiumiga), et tekitada elektroonseid ja kristallograafilisi defekte ABO_3 võres, so ABO_3 struktuuri aktiveerida. Defektide tagajärjel tekivad vakantsid, mille tulemusena muutub ka B katiooni oksüdatsiooniaste. B asendis on tavaliselt heterovalentne aatom (nt koobalt, raud, mangaan), millel on vähemalt kaks stabiilset oksüdatsiooniastet. Katoodi elektronjuhtivus on määratud ära B asendi katiooni elektroonsete energiatega, kuna katiooni 3d ja oksiidiooni 2p orbitalide energiad peavad osaliselt kattuma. Ioonjuhtivus on samuti mõjutatud B asendis oleva katiooni elektroonsete omaduste poolest. Nimelt hapniku iooni liikumiseks tühja vakantsi tuleb tal läbida kolme katiooni poolt moodustunud näiline tasand (joonis 2).



Joonis 2. Oksiidiooni liikumise mudel.

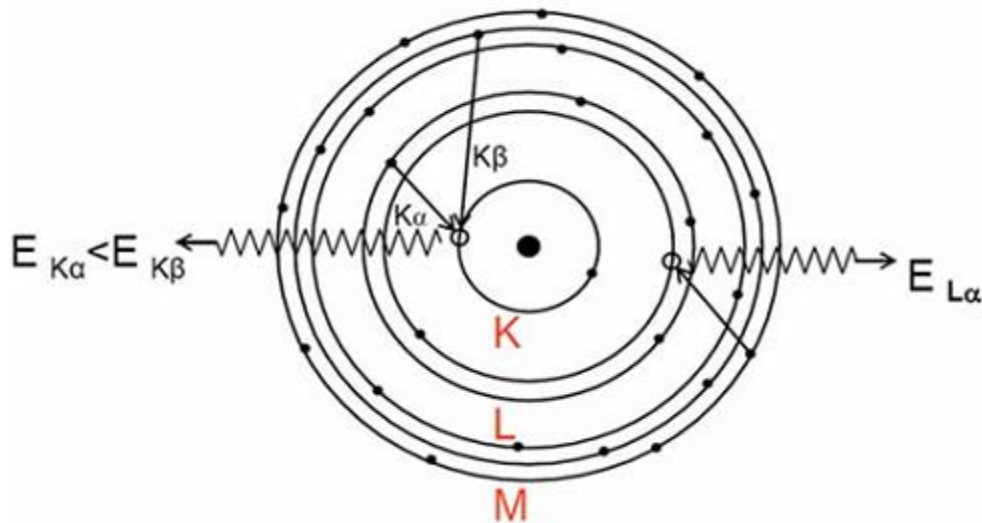
Sõltuvalt katioonide elektrostaatilisest mõjust ja võimest muuta oma oksüdatsiooniastet, on määratud hapniku iooni energiabarjääri kõrgus vaheolekus. Kui oksiidioon läbib antud tasandit, siis toimub oksiidiooni ja B asendi katiooni vahel osaline elektronülekanne. Katoodi ioonjuhtivusele avaldab suurt mõju ka A asendi katiooni suurus, sest mida suurem on A asendi katiooni ioonraadius, seda suurem on ka näiline tasand. Tulenevalt koobalti katioonide võimest suhteliselt lihtsalt oma

oksüdatsiooniastet muuta, on LSC-le, PSC-le ja GSC-le omane kõrge termilise paisumiskoeffitsendi väärtus ($\text{LSC TPK} = 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) võrreldes elektrolüüdi (GDC $\text{TPK} = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) materjali vastava väärtusega [8,9].

1.2 Röntgendifraktsioon analüüs

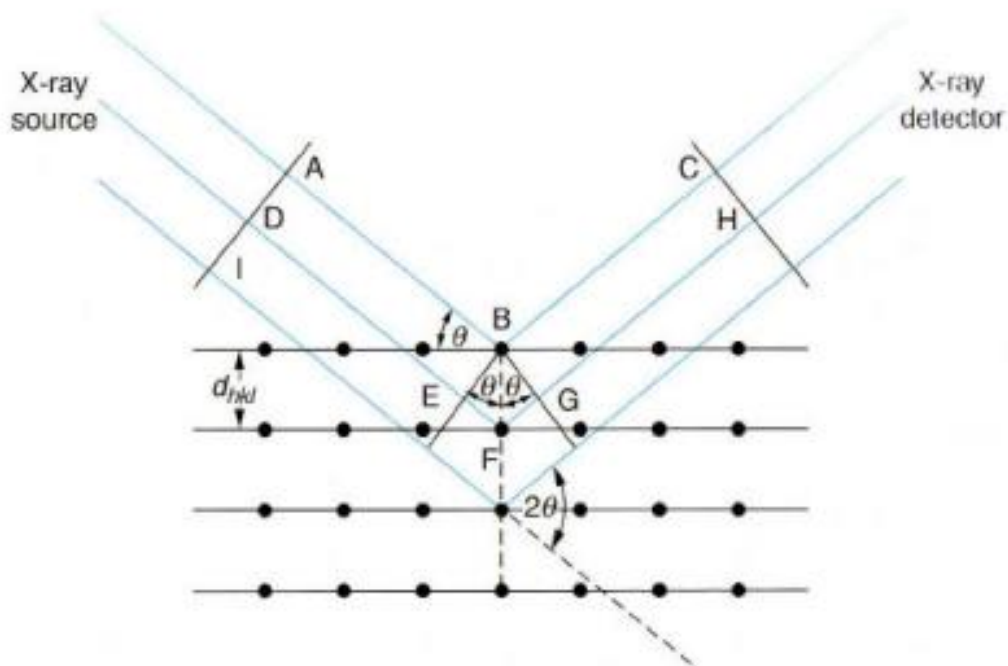
Röntgenkiirguse avastamine 1895. aastal Wilhelm Röntgeni poolt tõi endaga kaasa läbimurde nii meditsiinis, geoloogias, füüsikas kui ka materjaliteaduses. Tänapäevaks on meetod arenenud nii kaugele, et teaduslikus aspektis on röntgenkiirguse abil võimalik uurida aineid ja nende struktuuri koguni aatomtasandil. Tahkistes esinev korrapära aatomite asetuses võimaldab saada informatsiooni antud tahkise keemilise koostise ja struktuuri ning ka defektide kohta.

Röntgenkiirguse saamiseks kasutatakse vasest anoodi, mida pommitatakse suure energiaga (20 - 50 kV) elektronidega. Saadud kiirgust kirjeldab spekter, kus esmalt on “valge” röntgenkiirgus (pidurdus- ehk pärssikiirgus) ning sellele järgnevad (vabanev kiirgus suurema lainepikkusega) kaks väga kõrge intensiivsusega maksimumi - K_{α} ja K_{β} . K_{α} kiirgus tekib siis, kui aatomite K energianivoolt lüüakse elektrone välja ning kuhu kõrgemalt L energianivoolt langevad asemele uued elektronid. K_{α} kiirgus jaotub tegelikult kaheks, nagu ka K_{β} kiirgus. Seega moodustavad kiirgused dubleti, kus esimene kiirgusvoog on teisest kaks korda intensiivsem. Kuna elektron viiakse madalama energiaga nivoole, siis ta loovutab teatud hulga energiat ja see energia väljendub röntgenkiirgusena. K_{β} kiirgus tekib siis kui K nivoole tekkinud vakantse täidab elektron, mis tuli kõrgema energiaga M nivooalt. Tavaliselt on meil tegemist K_{α} kiirgusega, sest suurema tõenäosusega liigub meil tühja vakantsi täitma elektron L nivooalt. L nivooalt tuleva elektroni ja K nivooalt lahkunud elektroni energiad on lähedasemad kui M nivool olevate elektronide ja K nivool olevate elektronide energiad. Sellest on tingitud ka see, et K_{α} kiirgus on intensiivsem. Antud töös tehtud XRD mõõtmistel on difraktogrammides näha K_{α} piike. Tavaliselt kasutatakse monokromaatset kiirgust, mis aga vähendab signaali tugevust [10].



Joonis 3. Energianivoode paigutus aatomis.

Intensiivse röntgenkiirguse difraktsiooni tekkimise eelduseks on kristallvõre korrapära. Selleks, et saaks toimuda difraktsioon, peab kiirguse difraktsioonivõre periood (aatomite vaheline kaugus) olema samas suurusjärgus röntgenkiirguse lainepikkusega. Kristalsed tahkised koosnevad regulaarse korrapära järgi paigutunud aatomitest, ionidest või molekulidest, milles aatomitevahelised kaugused on suurusjärgus 100 pm. Bragg'id (isa ja poeg) leidsid, et kuna selline struktuur esineb kristallides perioodiliselt, siis on kristallid võimelised käituma kolmemõõtmelise difraktsioonivõrena, kui kasutada õige lainepikkusega kiirgust. Detektori ja pealelangeva kiirguse nurk proovi suhtes määravad ära millistelt aatomtasanditelt infot kogutakse. Seejuures peab nurk pealelangeva kiirguse ja aatomtasandi vahel olema samasugune peegelduva kiirguse ja aatomtasandi vahelise nurgaga. Röntgenkiirguse difraktsioon saab toimuda ainult siis, kui on täidetud konstruktiivse interferentsi tingimus, ehk peegelduvad kiired peavad teineteist võimendama või siis peegelduma samas faasis [10].



Joonis 4. Bragg'i peegeldumine kristalliidis [11].

Joonis 4 illustreerib Bragg'i tingimusi röntgenkiirguse peegeldumiseks. Mustad punktid on aatomid ja neid läbivad jooned kujutavad kujutletavaid erinevaid aatomtasandeid. Vasakult ülevvalt langeb kristallile peale paralleelne röntgenkiirte kimp, tähistatud vastavalt A, D, I. Antud kimp langeb aatomtasandile nurga θ_{hkl} all ning peegeldub sama nurga all. Peale langenud kimp A, D, I hajub vastavalt aatomitelt B, D, F. Siin saabki määravaks see, et peegeldunud kiired peavad täitma konstruktiivse interferentsi tingimusi. Nende faasid peavad kokku langema, see tähendab, et nende optiliste teepikkuste erinevus peab olema täisarv kordne lainepikkusest (Bragg'i seos):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.2.1)$$

kus n on täisarvuline kordaja, λ on pealelangeva kiiruse lainepikkus, d on aatomkihtide vahekaugus ning θ on pealelangeva ja peegelduva kiirguse vaheline nurk [10].

Süsteemaatilise uurimustöö tulemusena näidati, et maksimumi laius difraktogrammil sõltub kristalliidi suurusest. Kristalliidi suuruse vähenemisega kaasneb difraktsioonimaksimumi laienemine. Teoreetiliselt peaksid difrageeruvad kiired andma nii ühel kui teisel pool Bragg'i nurka mittekonstruktiivse interferentsi, mistõttu

difraktsioonimaksimum peaks olema terav. See kehtib ainult suurte kristalliitide korral, kus toimub üle terve proovi difrakteerunud kiirte summeerumine. Mida väiksemaks muutuvad kristalliidid, seda vähemaks jääb aatomtasandeid, kust difrakteerumisel ka väikese hälbe korral Bragg'i nurgast oleks täidetud destruktivse interferentsi tingimus. See toob endaga kaasa difraktsioonimaksimumi laienemise. Kristalliidi suuruse leidmiseks kasutatakse *Debye-Scherrer'i* valemit:

$$T = \frac{c\lambda}{B \cos \theta} \quad (1.2.2)$$

kus T on kristalliidi lineaarne mõõde, c on konstant, λ on röntgenkiirguse lainepikkus, θ on Bragg'i nurk ja B on piigi poolkõrgusel laius [12].

1.3 Elektrokeemiline impedantsspektroskoopia

Elektrokeemilises impedantsspektroskoopias (EIS) rakendatakse vahelduvpinge (VP) ning jälgitakse vahelduvvoolu (VV) muutust ajas või programmeeritakse voolu muutus ja vastupidiselt eelnevale jälgitakse potentsiaali sõltuvust ajas. Saadud tulemuste põhjal on võimalik leida süsteemi takistuslikke ja mahtuvuslikke parameetreid. Süsteemile rakendatav VV avaldub järgmiselt [13]:

$$I(t) = I \cos(\omega t + \alpha) \quad (1.4.1)$$

kus I on voolutiheduse amplituud, mis on funktsioon ajast, $\omega = 2\pi f$ on ringsagedus, f on vahelduvpinge sagedus, t on aeg ning α on faasinihe. Sarnaselt VV sõltuvusele ajast on avaldatav ka süsteemile rakendatav potentsiaal [13]:

$$u(t) = U \cos(\omega t + \alpha) \quad (1.4.2)$$

kus U on potentsiaali amplituud.

Kahe eelpool toodud võrrandi suhe annab meile kompleksimpedantsi, mida nimetatakse ka komplekstakistuseks:

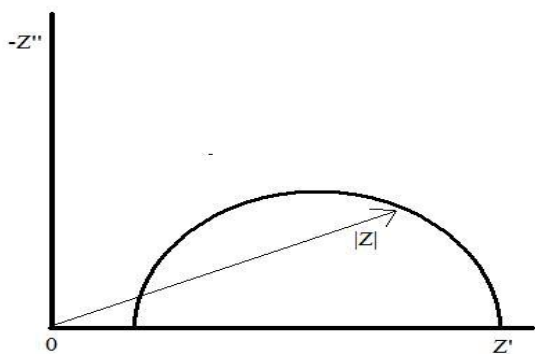
$$Z(t) = \frac{U \cos(\omega t + \alpha)}{I \cos(\omega t + \alpha)} \quad (1.4.3)$$

Kui mõõta süsteemi elektrilist reageeringut erinevatel sagedustel, saame summaarse kompleksimpedantsi, mis on VV sageduse funktsioon ja selle saab esitada kompleksmuutujate summana [13]:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (1.4.4)$$

kus Z' on impedantsi reaalosa (reaaltakistus), Z'' on imaginaarosa ehk mahtuvuslik takistus ning $j = \sqrt{-1}$.

Ilmneb, et elektrokeemiline ahel avaldab potentsiaalimuutusele teatud komplekstakistust, mida on võimalik määrata ja analüüsida impedantsspektromeetrite abil.

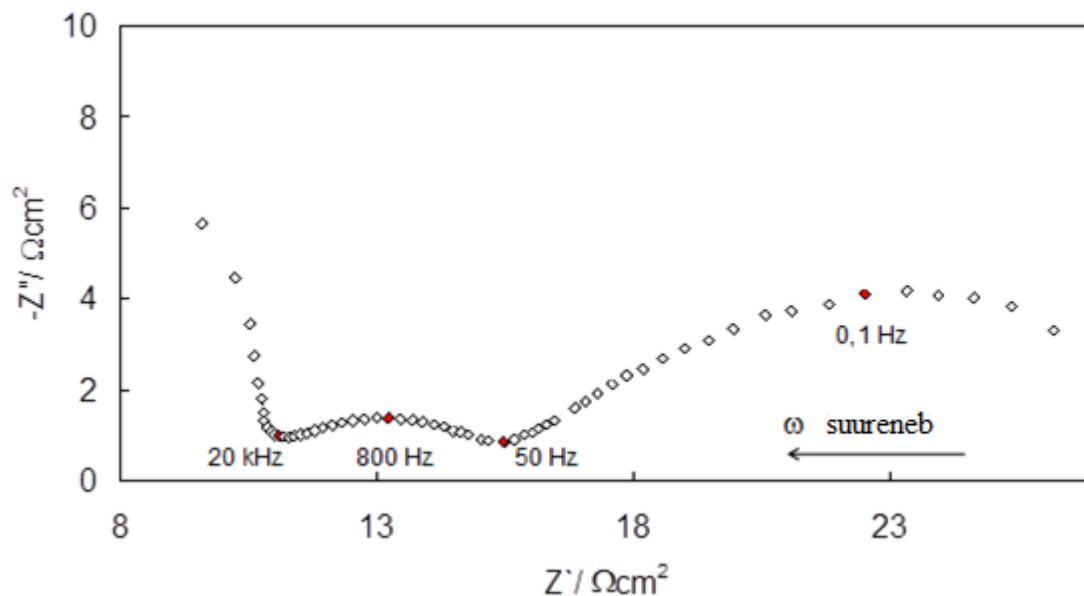


Joonis 5. Nyquisti graafik, kus Z' on reaaltakistus, Z'' on imaginaartakistus

Joonisel 5 on toodud Nyquisti graafik kirjeldamaks impedantsi imaginaarosa sõltuvust reaalosast, kui meil elektriline ahel koosneb ainult järjestikku ühendatud takistusest ning blokist, mis sisaldab paralleelselt ühendatud takistit ja mahtuvuslikku (mahtuvus) komponenti. Iga punkt graafikul vastab kindlale sagedusele f .

Impedantsspektroskoopiast saadavate andmete töötlemisel saame karakteriseerida elektroodidel toimuvaid protsesse. EIS on väga tundlik eksperimentaalne mõõtmismeetod, kuid ei anna otsest infot protsesside füüsilisest taustast, kuid kasutades elektrilisi ekvivalentskeeme on võimalik lähendada teoreetiliselt arvutatud Nyquisti sõltuvuse eksperimentaalsele Z' ja Z'' kõverale. Seega, saadud andmete

analüüsiks tuleb luua tõenäoline füüsikaline mudel, mis arvestaks kõigi süsteemi iseärasustega (kaasa arvatud keemiline koostis, toimuvad Faraday protsessid, poorsus, mis on seotud eripinnaga jne) [13].



Joonis 6. Nyquisti kõver elektrolüüt kandva TOKE jaoks.

Joonisel 6 toodud Nyquisti kõver iseloomustab elektrolüüt kandvat TOKE-t ja temal toimuvaid füüsikalisi ning keemilisi protsesse. Antud kõveral on võimalik eristada kolme protsessi. Kõrgetel sagedustel ($f > 20$ kHz) esineb järjestikuline oomiline takistus, mille korral on limiteerivaks protsessiks elektrolüüdi osakeste vaheline konakttakistus või juhtmete takistus, järgmine poolkaar ($20 \text{ kHz} < f < 50 \text{ Hz}$) kirjeldab protsesse (kaksikkihi laadimine, Faraday protsessid) kas osakestevahelistel piirpindadel või mesopoorides. Madalate sageduste alas on põhiliseks takistuste allikaks massi- ja laenguülekanDETAKISTUSED väiksemates meso- ja mikropoorides [20,21].

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1 Poolelementide valmistamine

Elektrolüütikandvad poolelemendid valmistati gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiidi pulbrist (FuelCellMaterials, $S_{\text{BET}} = 12,1 \text{ m}^2/\text{g}$). Pulbrit pressiti rõhul 45 kN ja selleks kasutati 24,0 mm läbimõõduga pressvormi. Pressitud elektrolüüdi tabletid paagutati Al_2O_3 tiiglite vahel $T = 1673 \text{ K}$ juures 10 tunni jooksul, mille tulemusena nende diameeter vähenes ligilähedaselt 3,6 mm võrra.

Katoodipastade jaoks valmistati perovskiitse struktuuriga LSC, LSM ja GSC pulbrid. Pulbrid valmistati stöhhiomeetrilise koostisega nitraadisoolade lahuse termilise lagundamise meetodil [12,23]. LSC pulbri valmistamiseks kasutati $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >99,0%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, >99,0%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >99,0%). LSM pulbri valmistamiseks kasutati $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >99,0%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, >99,0%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99,98%). GSC pulbri valmistamiseks kasutati $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,9%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, >99,0%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, >99,0%) (ca 2M lahus metallnitraatide suhtes). Esmalt lahustati soolad destilleeritud vees ja seejärel lisati glütsiini vesilahus. Valmistatud lahust kuumutati, kuni saavutati soovitud viskoossus. Seejärel viidi läbi saadud segu termiline lagundamine, mille tulemusena moodustus kompleksoksiid. Sünteesi tulemusena saadud pulbrit kuumutati $T = 1173 \text{ K}$ juures 3 tunni vältel, et vabaneda kõrvalistest faasidest ja reageerimata jäänud üleliigsetest lähteainetest (kõik nitraadi jäägid lagunevad sellel temperatuuril), saavutamaks ühtne perovskiitse struktuur.

LSC pasta valmistamiseks võeti sünteesitud pulber ($S_{\text{BET}} = 1,99 \text{ m}^2/\text{g}$) ja lisati sellele poorimoodustajaks grafiiti (1,5 massi% oksiidi massist), töödeldi 24 tunni jooksul aeglaselt pöörlevas rullveskis. Seejärel lisati dispersandina tööstuses laialt kasutatavat Solsperse'i 3000 ($\text{C}_{90}\text{H}_{172}\text{O}_{10}$) ja solvendina terpinooli. Peale uut segamistsükli rullveskis disperseeriti kompleksoksiidi ja grafiidi pulber solvendis, ühtlasi lõhuti sünteesi käigus tekkinud oksiidipulbri aglomeraadid. Viimasena lisati sideaine polüvinüül butüraal ja plastifikaatoritena (polüetüleenglükooli ja bensüülbutüülftalaadi) segu. Seejärel ainete segu homogeniseeriti 24 h jooksul. Analoogselt valmistati ka GSC ja LSM-i pasta.

Katoodi pastad kanti elektrolüütidele siiditrüki meetodil. Röntgendifraktsioon analüüsi jaoks valmistati sümmeetrilised poolelemendid, kus elektrolüüdi mõlemale poolele kanti sama diameetriga (pindalaga $S = 1,77 \pm 0,10 \text{ cm}^2$) katoodid. Katoodi paksuseks mõõdeti $20 \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$. Esmalt kanti katoodipasta elektrolüüdi ühele küljele ning paagutati $T = 1373 \text{ K}$ juures 3 tunni jooksul ning siis teostati sama protseduur elektrolüüdi teise küljega. Erinevad katoodid paagutati erinevatel temperatuuridel. LSC paagutati 1373 K , GSC 1273 K ja LSM 1373 K juures. Elektrokeemilise röntgendifraktsioon analüüsi jaoks kasutati kontakti võtmiseks plaatina traate, mis paagutati ($T = 1273 \text{ K}$ juures 30 minutit) elektroodide külge Pt-pasta abil (MaTeck). Samamoodi kanti tööelektroodist (WE) ca 1mm kaugusel asetsev plaatinatraat võrdluselektroodina elektrolüüdile, et kontrollida tööelektroodi potentsiaali.

Impedantsspektroskoopilise analüüsi jaoks valmistati sümmeetrilised poolelemendid. Katoodipastad kanti elektrolüüdile siiditrükimeetodil. Elektrolüüdi erinevatele külgedel kanti sama diameetriga ($S = 1,77 \text{ cm}^2$) elektroodid. Saadud sümmeetriline ühikrakk. Paagutati sarnaselt röntgendifraktsiooni jaoks valmistatud elementidele. Võrdluselektrood (plaatina) kanti elemendile ringikujuliselt sümmeetriliselt ümber tööelektroodi.

2.2 Poolelementide mõõtmised

Ühikrakkude struktuuriline karakteriseerimine viidi läbi röntgenkiirgus difraktsiooni meetodil kasutades Bruker-ax D8 aparatuuri, millel oli vasest $K\alpha$ kiirgusallikas (40 kV, 40 mA), Goebel'i peegel, SOLLERI pilud ja LynxEye 1D detektor. Kõrgtemperatuursete mõõtmised viidi läbi Anton Parr HTK 1200N mõõterakus. Proov asetati alumiiniumoksiidist proovihoidjale, mida kuumutati erinevate hapniku osarõhkude juures toatemperatuurist kuni 1073 K-ni. Röntgendifraktogrammid koguti 60 minuti jooksul, röntgenkiirgusega skanneeriti vahemikus $21 - 75$ kraadiga sammuga 0.015° 2θ . Poolelemendi potentsiaali kontrolliti Solartron 1287A potentsiostaadiga. XRD andmeid töödeldi programmiga Topas 4, mis võimaldab mõõdetud difraktogramme võrrelda andmebaasis olemasolevatega ja leida uuritavale struktuurile vastavad võreparameetrid.

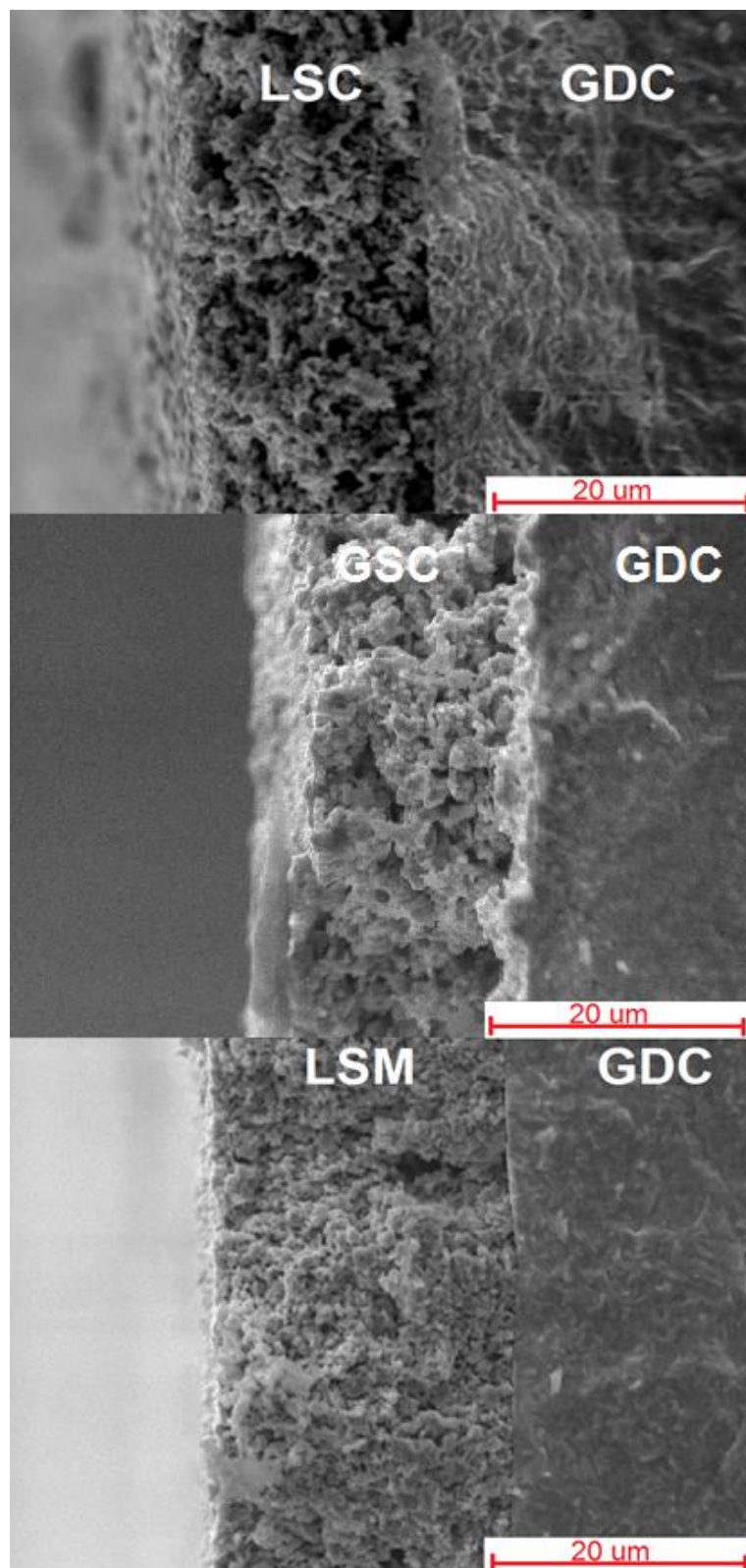
Elektrokeemilistel mõõtmistel kasutati Solartron 1260 sagedusanalüsaatorit ja Solartron 1287A potentsistaat/galvanostaati. Mõõdeti sageduste vahemikus $0,1 - 10^5 \text{ Hz}$

kasutades kolme-elektroodset süsteemi. Mõõtmiseks paigutati tablett mõõterakku nii, et võrdluselektrood oli kontaktis Pt-traadiga, abi- ja tööelektroodid olid kontaktis Pt-võrguga. Kontakti paremaks saavutamiseks avaldati mõõteraku poolt elektrodidele survet. Mõõdeti temperatuurivahemikus 773 – 973 K, kolmel erineval hapniku osarõhul (0,03 atm, 0,20 atm ja 1,0 atm). Lisaks varieeriti katoodi potentsiaali vahemikus 0...-0,9 V.

3. TULEMUSED JA ARUTELU

3.1 Skanneeriva elektronmikroskoobi (SEM-i) pildid

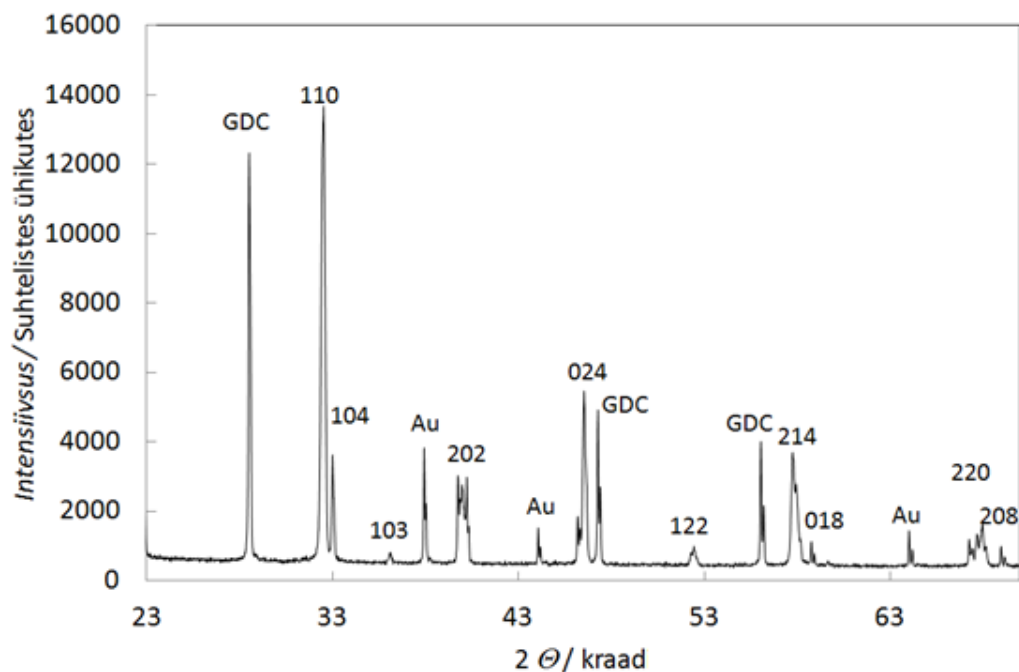
Joonisel 7 on toodud poolelementide ristlõike SEM-i pildid, mis näitavad, et makro- ja mesopoorised katoodid on elektrolüüdiga ilusti paakunud ning delamineerumisest tingitud defekte ei esine. Seda kinnitavad ka elektrokeemilistest mõõtmistest saadud takistuse väikesed kõrgsageduslikud väärtused. Piltidelt on näha, et katood on poorne, ning elektrolüüt on tihedalt kokku paakunud. Molekulaarse hapniku transpordiks on olulised makropoorid. Porne struktuur moodustab ka kolme faasi piirpinna (gaasifaas, elektrolüüt, katood), mis omab kõrget katalüütilist aktiivsust hapniku redutseerumisprotsessis [15].



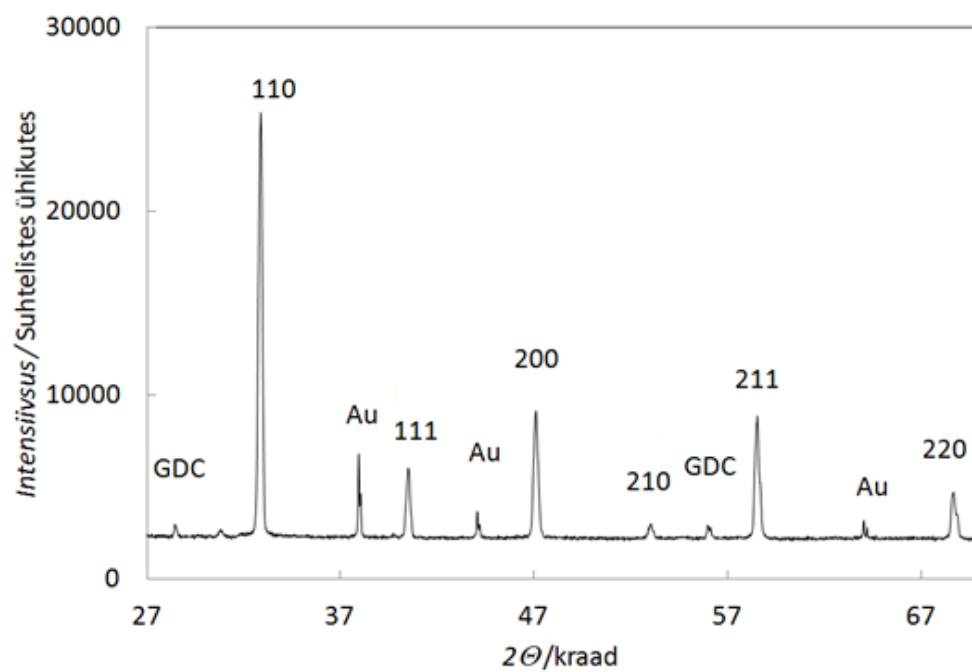
Joonis 7. SEM-i pildid ristlõigetest poolelementide katood-elektrolüüt piirpinnalt.

3.2 Valmistatud elektrootide röntgendifraktsioonanalüüs

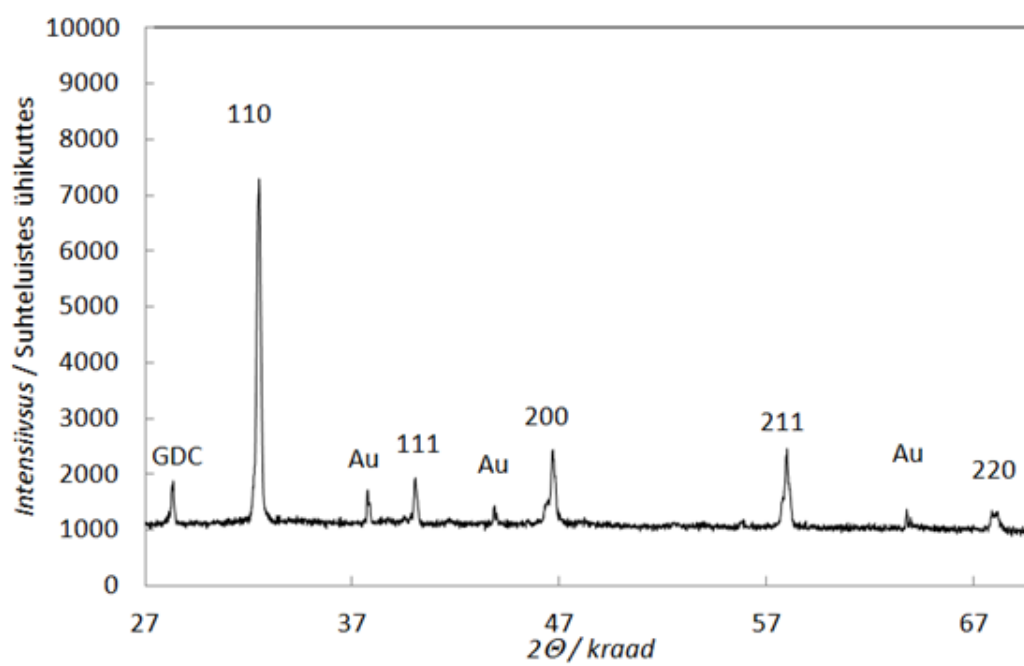
Röntgendifraktsioon analüüsiga karakteriseeriti LSC, LSM ja GSC katoodide struktuuride muutusi ja selle kineetikat, mis ilmnesid peale hapniku osarõhu, temperatuuri ja polarisatsiooni muutmist (*in situ* XRD mõõterakus). Kõigi kolme katoodi difraktogrammidel on maksimumid kitsad ja hästi eraldatud, mis viitavad katoodide kõrgele kristalsusele (joonis 8, 9, 10).



Joonis 8. LSM-i difraktogramm, $T = 873$ K, $p_{O_2} = 0,2$ atm, $\Delta E = 0$ V.



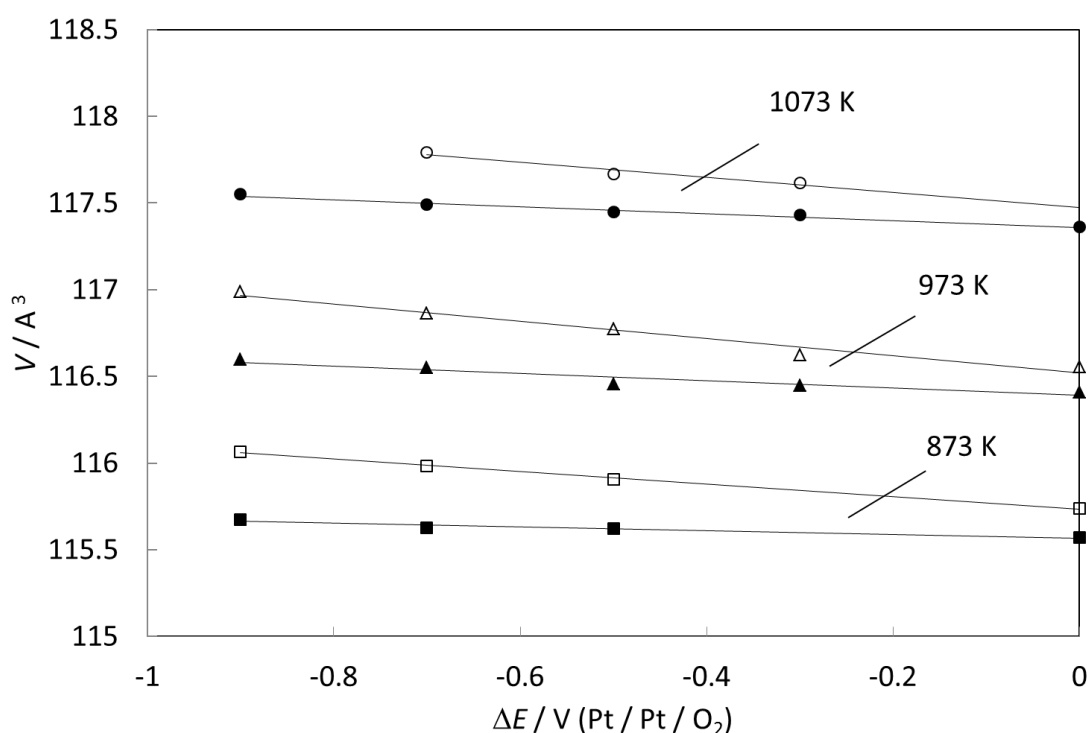
Joonis 9. LSC difraktogramm, $T = 873 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$, $\Delta E = 0 \text{ V}$.



Joonis 10. GSC difraktogramm, $T = 873 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ atm}$, $\Delta E = 0 \text{ V}$.

Kuna kõikide mõõdetud elektrootodide paksused olid umbes 20 μm , siis võib mõõdetud difraktogrammides esineda ka elektrolüüdi GDC piike. Samuti on difraktogrammidel näha kullapiike. Kuld kanti katoodidele selleks, et selle abil oleks erinevate mõõtmiste (materjalide) difraktogrammide võimalik kalibreerida. Samuti on kulla piigi abil võimalik parandada proovihoidja termilisest paisumisest tingitud nihkeid. Elektrootodimaterjali osakesed (diameetriga 2 μm) on tekkinud väiksematest desorienteeritud osakestest suurusega 70 – 300 nm (mõõtmised saadud kasutades XRD andmeid ja mudelarvutusi). Eksperimentaalselt mõõdetud maksimumid erinesid intensiivsuse poolest natukene andmebaasis olevatest, kuna osakesed on desorienteeritud [16-18]. Samamoodi on teada, et kristallide suurus ja osakeste jaotus sõltub rakendatud sünteesi tingimustest [19-21].

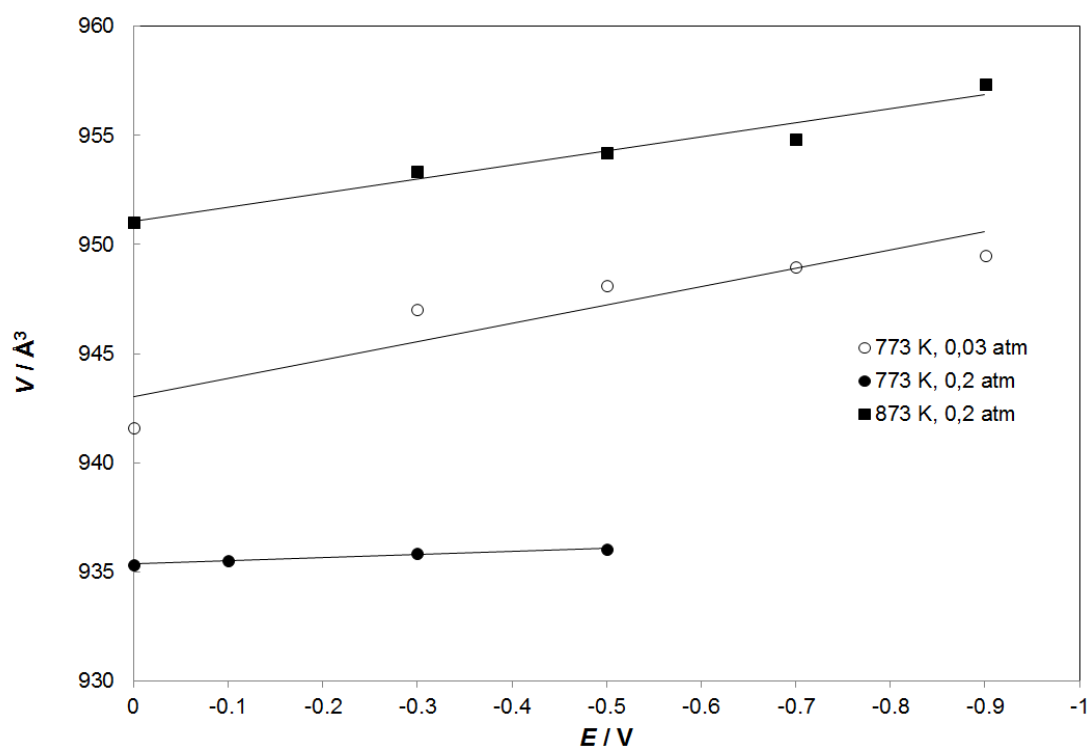
Joonisel 11 on näidatud ühikraku ruumala sõltuvus raku potentsiaalist. Sealt on näha, et negatiivset potentsiaali rakendades ühikraku ruumala suureneb. Sama sõltuvus esineb ka siis, kui temperatuur tõuseb või hapniku osarõhk väheneb.



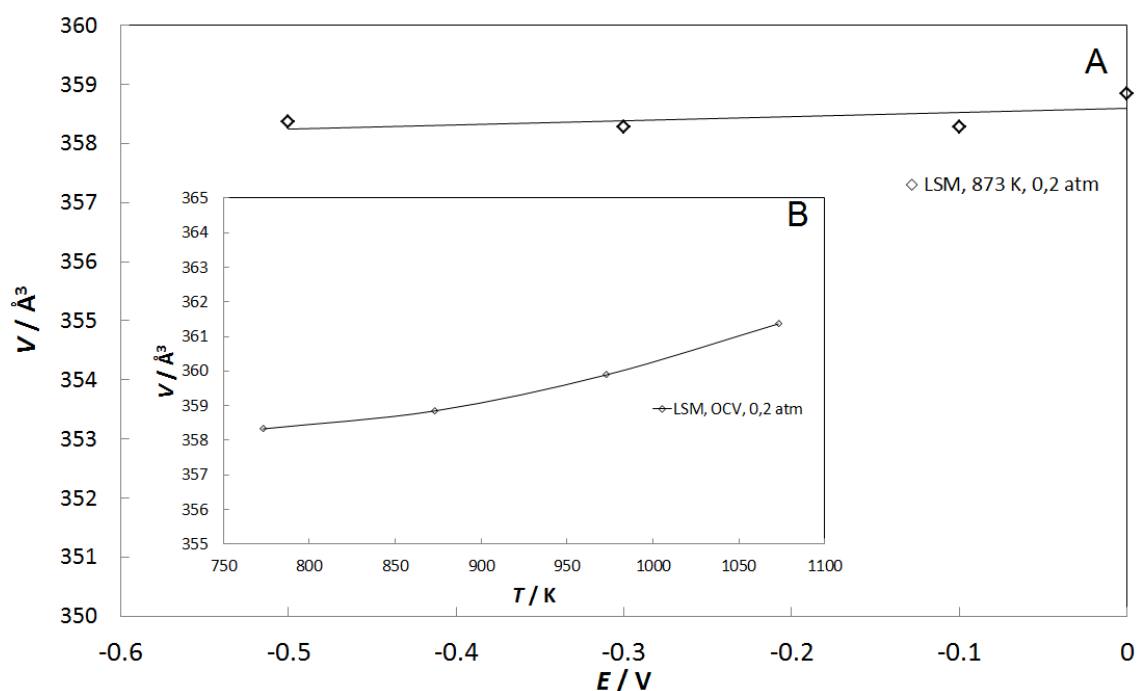
Joonis 11. LSC ühikraku ruumala sõltuvus potentsiaalst 0,2 atm hapniku osarõhul (täidetud punktid) ja 0,03 atm hapniku osarõhul (täitmata punktid) erinevatel temperatuuridel (näidatud joonisel).

Katoodi potentsiaali mõju kristallograafilistele parameetritele tuleb paremini välja madalamatel hapniku osarõhkudel. Fikseeritud hapniku osarõhul eksisteerib peaaegu lineaarne sõltuvus ühikraku ruumala ja katoodse (negatiivse) potentsiaali vahel, mis on seletatav Co^{4+} elektrokeemilise redutseerumisega Co^{3+} -ks ja sellega kaasneva võre üleminekuga tetragonaalselt $R\text{-}3cH$ tüübilt romboheedraliseks $R\text{-}3cR$ tüübiks [22].

Sarnaselt LSC-ga toimuvad muutused ka GSC ühikraku ruumalas (joonis 12). Sealt on näha, et temperatuuri kasvuga koos toimub ka ühikraku ruumala kasv.



Joonis 12. GSC ühikraku ruumala sõltuvus potentsiaalist 0,2 atm hapniku osarõhul (täidetud punktid) ja 0,03 atm hapniku osarõhul (täitmata punktid) erinevatel temperatuuridel, mis on näidatud joonisel.



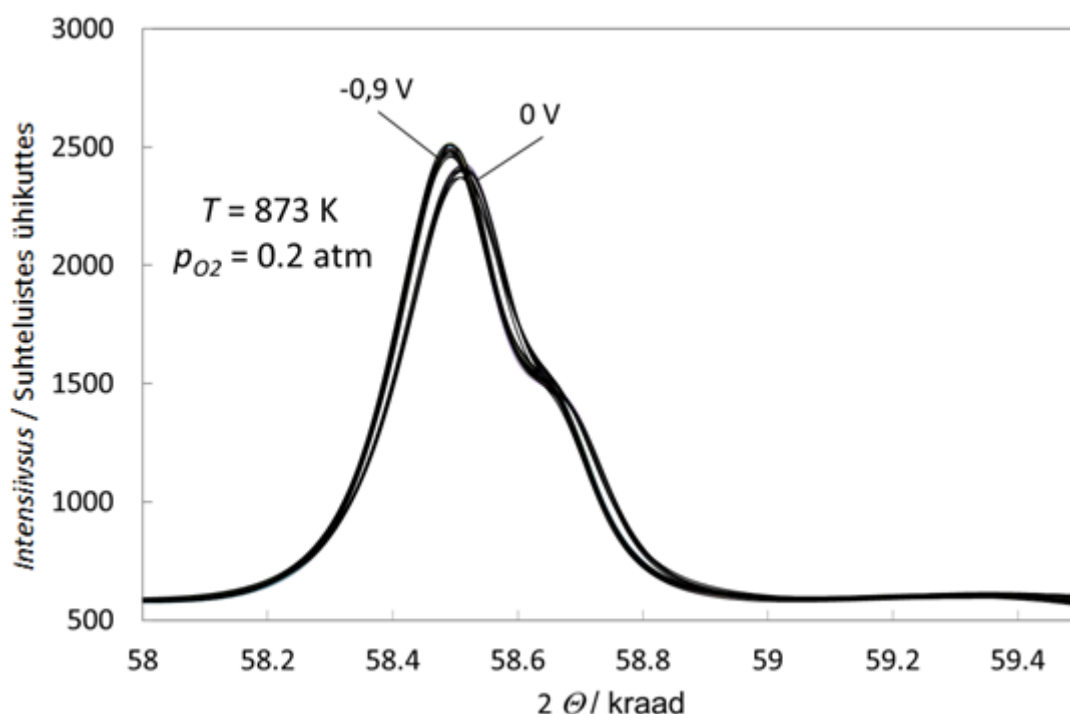
Joonis 13. Joonisel A osas on toodud LSM-i ühikraku ruumala sõltuvus potentsiaalist. Joonisel B osas on toodud ühikraku ruumala sõltuvus temperatuurist.

Jooniselt 13 A on näha, et LSM-i korral ühikraku ruumala ja kristallograafiline struktuur praktiliselt ei sõltu potentsiaalist konstantsel temperatuuril ja hapniku osarõhul. Joonisel 13 B on toodud ühikraku ruumala sõltuvus temperatuurist. On näha, et temperatuuri kasvuga kasvas ka ühikraku ruumala.

Uurimaks kristallograafilisi muutusi ja nende kineetikat, võeti uurimise alla LSC difraktogrammil vahemik 57,5 kuni 59,5 kraadi, täpsemalt piik $2\theta = 58,7$ kraadi, mis mõõdeti 873 K juures ja avatud ahela potentsiaalil. Tervet difraktogrammi ei ole otstarbekas uurida, sest terve 2θ vahemiku mõõtmine võtab rohkem aega, kui kulub võres muutuste toimumisele. See piik valiti seetõttu, kuna tema nihkumine elektroodi polariseerimisel oli suurim. Näidati, et kõik piigid nihkusid eksperimendi tingimuste muutmisega koos ning muutused olid samalaadsed.

Elektroodi potentsiaali mõju piigi asendile oli pöörduv (joonis 14 ja joonis 15). Analüüs viidi läbi nii, et polarisatsioonil $\Delta E = 0$ V (vs Pt/Pt/O₂) mõõdeti neli difraktogrammi, seejärel muudeti elektroodi potentsiaal $\Delta E = -0,9$ V-ni. Piik nihkus madalamate 2θ väärtuste poole ning piik muutus kitsamaks, kui esmalt $\Delta E = 0$ V juures

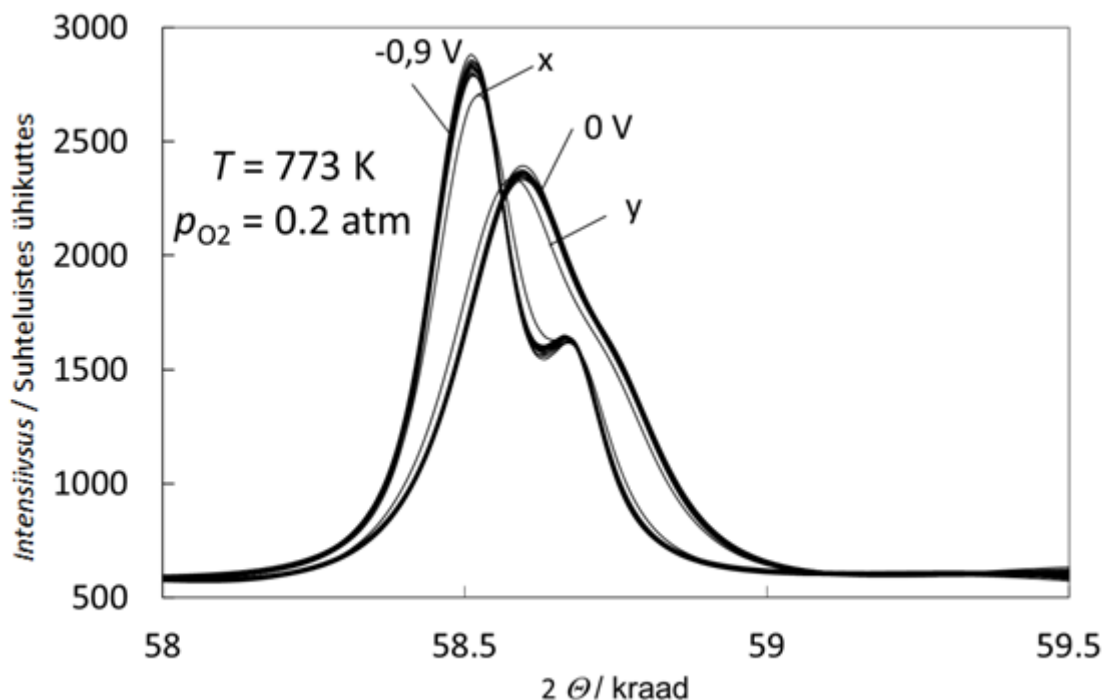
mõõdetud piik. Seega, negatiivne elektroodi potentsiaal viib vakantside kontsentratsiooni suurenemisele ja seetõttu kristallograafilise ühikraku ruumala suureneb. Siit järeldub, et $\Delta E = -0,9$ V korral saavad ioonid võres nihkuda, et saavutada suurem korrapära [23]. Ioonse raadiuse suurenemine koobalti katiooni redutseerumisel Co^{4+} -st Co^{3+} -ks võib samuti põhjustada ühikraku suurenemist [24]. Pärast 20 tsüklit $\Delta E = -0,9$ V juures muudeti potentsiaal tagasi $\Delta E = 0$ V peale ning taastus esialgne olukord, st, et toimus võre (ruumala) kokkutõmbumine. LSC ühikraku ruumala suureneb pea $0,08 \text{ \AA}^3$ iga $0,1$ V katoodse potentsiaali suurenemise kohta, kui hapniku osarõhk on $0,03$ atm. Tegemist on väga olulise ühikraku ruumala kasvamisega.



Joonis 14. Fragment LSC XRD difraktogrammist $\Delta E = 0$ V ja $\Delta E = -0,9$ V (vs Pt/Pt/O₂) juures, mõõdetuna 40 sekundilise intervalliga.

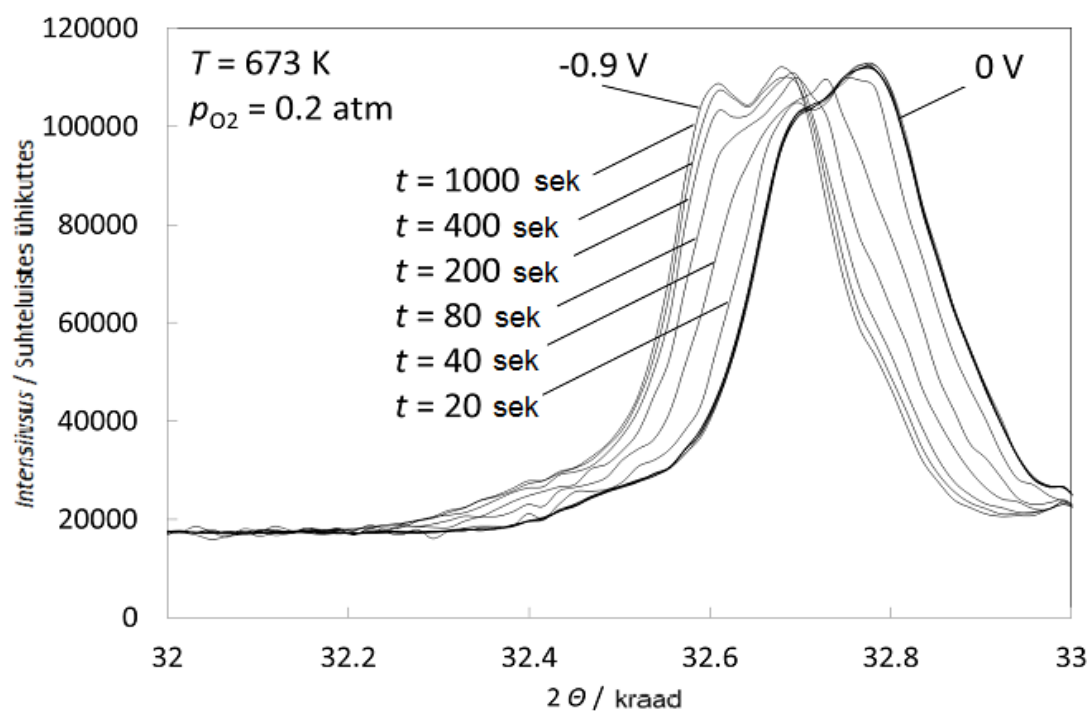
Temperatuurist alates 873 K piigi poollaiuse muutust ei suudetud fikseerida, kuna kõrgemal temperatuuril ($T > 873$ K) vastavale potentsiaali muutusele püstitub tasakaaluolek kiiremini kui meil kulub XRD difraktogrammi võtmisele (joonis 14). Madalamatel temperatuuridel ja hapniku osarõhkudel on piigi positsioon ja poollaius elektroodi potentsiaali muutusele tundlikumad. Katoodsematel potentsiaalidel on piik

nähtavalt kõrgem ja kitsam võrreldes polariseerumata (OCV) olekuga, mis viitab paremale kristallograafilisele korrapärale negatiivselt polariseeritud olekus.

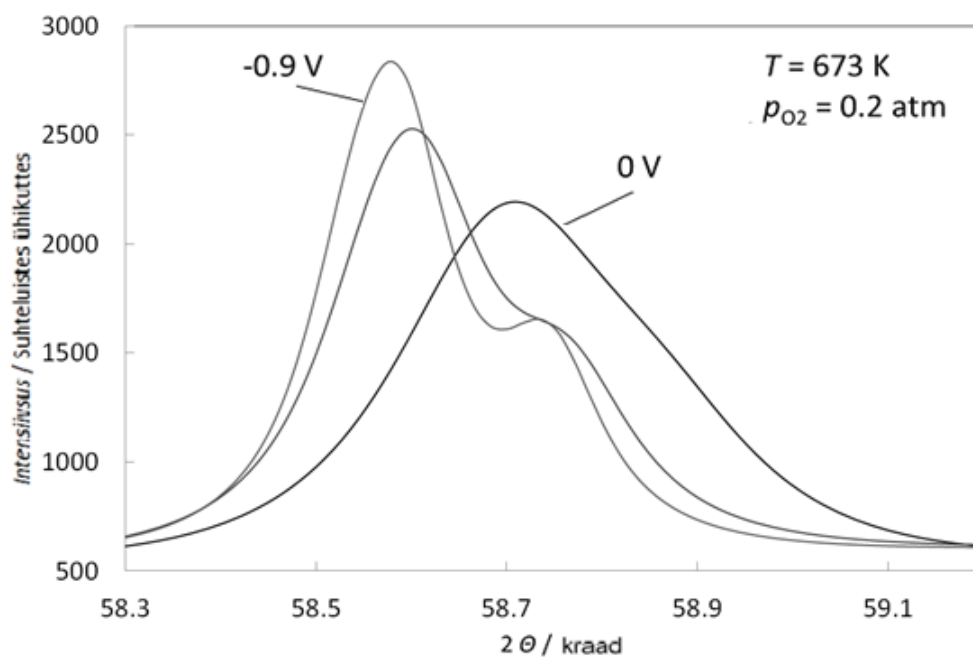


Joonis 15. Fragment LSC XRD difraktogrammist $\Delta E = 0$ V ja $\Delta E = -0,9$ V (vs Pt/Pt/O₂) juures, mõõdetuna 40 sekundilise intervalliga.

Süsteemaaatilise analüüsi tulemusena leiti, et elektroodi potentsiaal ei mõjuta XRD difraktogrammide kuju momentaalselt (joonis 15). Antud joonisel on näha kõverad x ja y, mis kirjeldavad vahepealseid ehk stabiliseerumata olekuid (stabiliseerumine kestab kindlasti kauem kui 40 sekundit, sest ühe difraktogrammi lõigu mõõtmine kestab ~ 40 sekundit). Joonisel 15 kõver „x“ kirjeldab vahepealset piiki, st üleminekut polariseerimata olekust polariseeritud olekusse ning kõver „y“ kirjeldab vahepealset piiki üleminekul polariseeritud olekust polariseerimata olekusse. Selline kineetiline käitumine kristallvõre relaksatsiooni korral potentsiaalset $\Delta E = 0$ V potentsiaalile $\Delta E = -0,9$ V ja vastupidi võib tingitud olla erinevast kineetikast hapniku eraldumisel võrest ja hapniku liitumisel (adsorptsioonil, dissotseerumisel ja Faraday protsessil) võresse gaasi faasist.



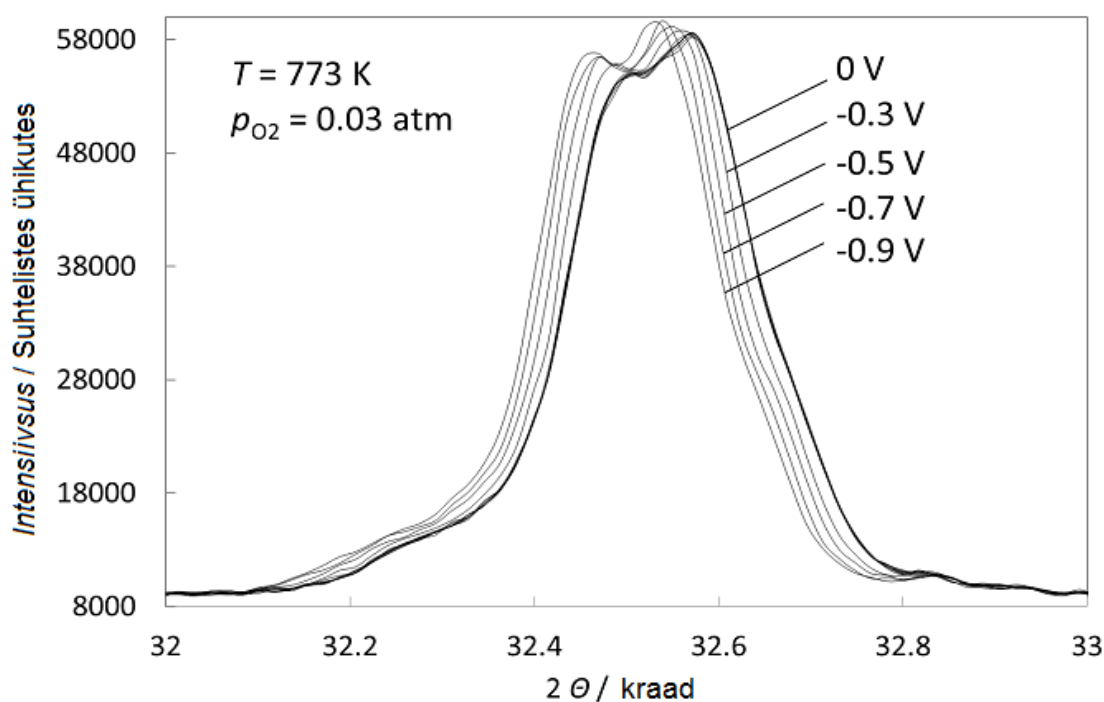
Joonis 16. Fragment GSC difraktogrammilt $\Delta E = 0$ V ja $\Delta E = -0,9$ V (vs Pt/Pt/O₂) juures erinevatel ajahetkedel (näidaud joonisel).



Joonis 17. Fragment LSC XRD difraktogrammilt $\Delta E = 0$ V ja $\Delta E = -0,9$ V (vs Pt/Pt/O₂) juures, mõõdetuna 40 sekundilise intervalliga.

GSC katoodi jaoks võeti tema difraktogrammilt vaatluse alla piik vahemikus 32 kuni 33 kraadi. See piik on iseloomulik enamikele perovskiitse struktuuriga kobaltiitidele ja manganiitidele. Samuti on selle piigi intensiivsus kõige suurem võrreldes teiste XRD piikidega. Kineetilised mõõtmised näitasid (joonis 15 ja joonis 16), et pärast potentsiaali püstitumist saabub stabiilne olek (struktuur) palju pikema aja jooksul võrreldes LSC materjaliga (joonis 17).

Kui LSC korral saabus stabiilne olek $\Delta E = -0,9$ V juures umbes 80 sekundi jooksul, siis GSC korral kulus selleks üle kümne korra kauem aega, nagu on näha jooniselt 16. Sellest saab järeldada, et GSC korral on vakantside moodustumise protsess tunduvalt aeglasem. See tulemus langeb kokku ka nende katoodmaterjalide impedantsi andmetega ja hapniku vahetuskonstantide väärtustega [25]. Erinevalt LSC-st, ei muutu GSC korral piigi intensiivsus. Kui vakantside hulk suureneb katoodi struktuuris, siis võre regulaarsus ei muutu GSC korral nii suures ulatuses. Kuna kuubiline võre on vähem stabiilsem kui keerukamad võretüübid, viidates LSC korral heale stabiilsusele, mis on sobilik keerulistele tingimustele [26].

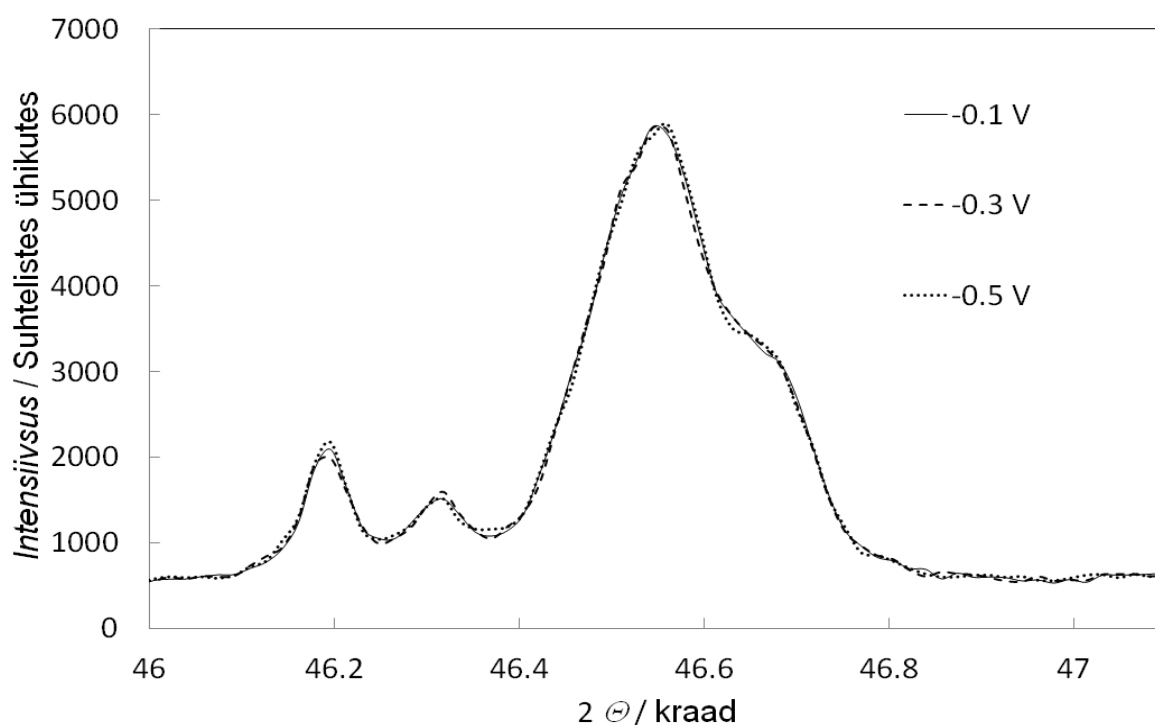


Joonis 18. Fragment GSC difraktogrammilt erinevatel elektroodi potentsiaalidel (vs Pt/Pt/O₂).

Jooniselt 18 on näha, et potentsiaali mõju GSC elektroodi struktuurile on väiksem kui LSC elektroodi struktuurile. Samas on näha, et nii LSC elektroodi kui ka GSC elektroodi struktuuri muutused erinevatel potentsiaalidel ja hapniku osarõhkudel on pöörduvad.

LSM-i korral ei ole näha silmnähtavaid muutusi struktuuris erinevatel elektroodi negatiivsetel potentsiaalidel. On teada, et tuntud ja palju uuritud LSM on stabiilsema struktuuriga ning fikseeritud hapniku osarõhul ja temperatuuril ei sõltu elektroodi struktuur tema polarisatsioonist (joonis 19). LSM-i elektroodi struktuuris ei toimu märkimisväärt vakantside moodustumist elektroodi negatiivsel polariseerimisel.

Kronoamperomeetrilised mõõtmised näitasid, et LSM-i korral ei toimu nii aeglaseid relaksatsiooniprotsesse kui LSC ja GSC korral. LSM-i korral oli tegu väga kiirete (1-5 sek) protsessidega. See on seletatav küllalt stabiilse mangaani oksüdatsiooniastmega, madala oksiidiooni liikuvusega ja väikese arvu defektidega LSM-i võres meie poolt uuritud temperatuuridel (673 K – 1073 K).



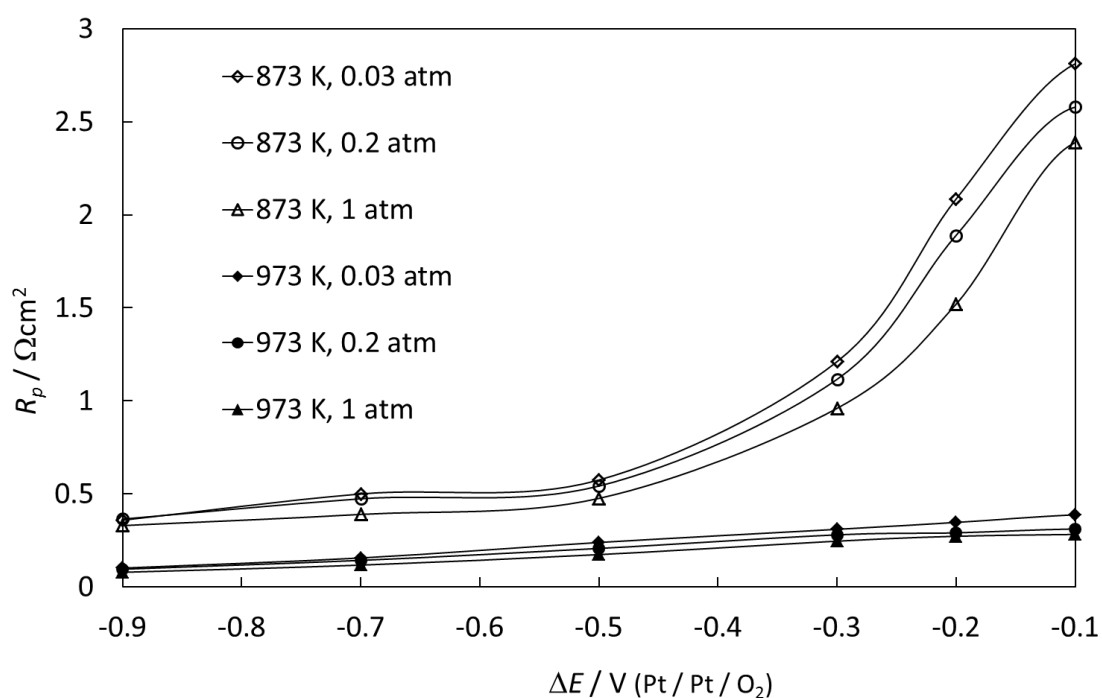
Joonis 19. Fragment LSM-i difraktogrammilt erinevatel elektroodi potentsiaalidel (vs Pt/Pt/O₂), $T = 873$ K, $p_{O_2} = 0,03$ atm.

3.3 Valmistatud elementide impedantsspektroskoopiline analüüs

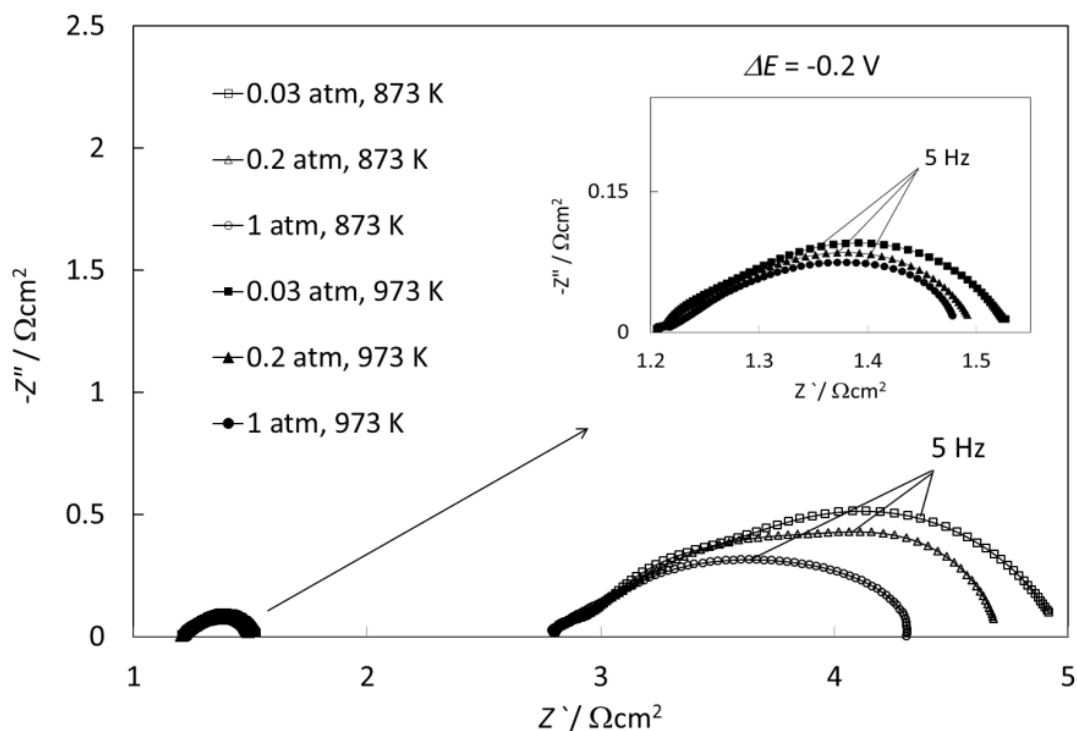
Negatiivse potentsiaali suurenemisega katoodil algab ka hapniku elektrokeemiline redutseerumine, mis on näha joonisel 20.

Katoodne elektroodi potentsiaal suurendab hapniku elektrokeemilise redutseerumise kiirust vastavalt Butler-Volmeri valemile. Kuna negatiivse potentsiaali suurenemine suurendab võres defektide kontsentratsiooni (joonis 11), mis omab samuti elektrokeemilisele redutseerumisele positiivset mõju, sest aktiivsete tsentrite (elektrokeemiliseks redutseerumiseks) osakaal suureneb, siis O_2 redutseerumise kiirus suureneb (st polarisatsiooniline takistus R_p väheneb) [22].

Joonistelt 20 ja 21 selgub, et 873 K juures madalamatel elektroodi potentsiaalidel polarisatsiooniline takistus R_p sõltub hapniku osarõhust ning madalamatel hapniku osarõhkudel on R_p suurem.



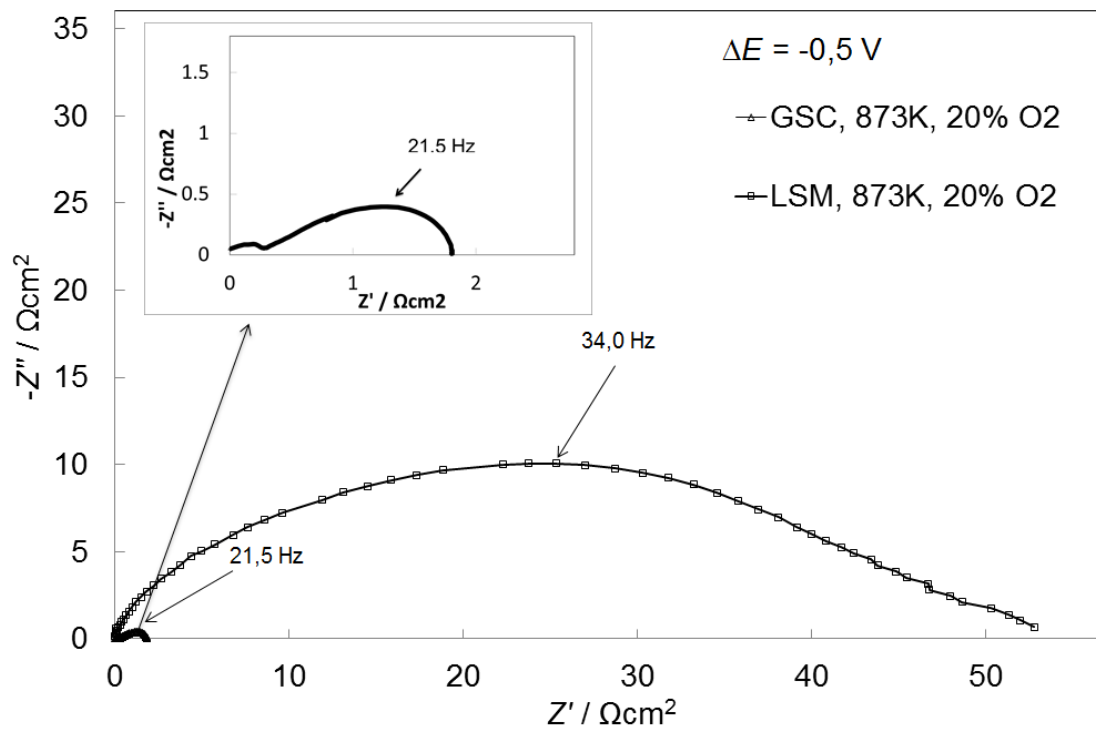
Joonis 20. LSC polarisatsioonilise takistuse (arvutatud Nyquisti sõltuvustest) sõltuvus elektroodi potentsiaalist erinevatel temperatuuridel ja hapniku osarõhkudel (näidatud joonisel).



Joonis 21. LSC Nyquisti sõltuvused erinevatel temperatuuridel ja hapniku osarõhkudel (näidatud joonisel) fikseeritud elektroodi potentsiaalil $\Delta E = -0,2 \text{ V}$ (vs Pt/Pt/O₂).

Isegi madalamatel hapniku osarõhkudel, kus aktiivsete tsentrite osakaal on suurem, nagu selgub jooniselt 11, on terve piirpinnal toimuva hapniku redutseerumise protsessi aktiivsus suurem kõrgematel hapniku osarõhkudel. See on tõenäoliselt tingitud hapniku kõrgemast aktiivsusest gaasi faasis, mitte defektide kontsentratsioonist elektroodis. Neid väiteid kinnitavad ka andmed, mis on saadud jooniselt 20 ja jooniselt 21, kus esinevad madalamatel temperatuuridel ja hapniku osarõhkudel suuremad polarisatsioonilised takistused (R_p), kuna limiteerivaks staadiumiks on aeglane laengu- ja massiülekanne.

Jooniselt 22 on näha, et GSC omab erinevalt LSM-ist LSC-ga sarnaseid polarisatsioonilisi takistusi R_p . LSM omab temperatuuril 873 K tunduvalt suuremaid polarisatsioonilisi takistusi, kuna tema katalüütiline aktiivsus nii madalal temperatuuril on väga väike. Sarnaselt LSC-ga, on nii LSM kui ka GSC katoodide hapniku redutseerumise protsessid sõltuvad temperatuurist ja hapniku osarõhust.



Joonis 22. LSM-i ja GSC Nyquisti sõltuvused samadel temperatuuridel ja hapniku osarõhkudel (näidatud joonisel) fikseeritud elektroodi potentsiaalil $\Delta E = -0,5 \text{ V}$ (vs Pt/Pt/O₂).

4. KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti temperatuuri, hapniku osarõhu ja katoodi potentsiaali mõju tahkeoksiidse kütuseelemendi katoodmaterjalide võreparameetritele ja nende muutumise kineetikale *in situ* XRD meetodil. Samuti uuriti hapniku redutseerumise kineetikat impedantsspektroskoopia ja kronokulonomeetriaga. Uuriti $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ (LSC), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x}$ (LSM) ja $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ (GSC) katoodmaterjale.

In situ XRD mõõtmised kinnitasid LSC, LSM, ja GSC katoodmaterjalide suurt kristalsust. Samuti kinnitasid mõõtmised seda, et uuritavates elektroodi struktuurides polnud mittesoovitavaid faase (karbonaadid). *In situ* XRD mõõtmised näitasid, et LSC ja GSC korral on hapniku osarõhul, katoodi potentsiaalil ja temperatuuril märkimisväärne ja pöörduv efekt perovskiitse struktuuriga katoodmaterjali kristallograafilisele ühikraku ruumalale. Ühikraku ruumala kasvab katoodi negatiivse potentsiaali kasvuga fikseeritud hapniku osarõhul ja temperatuuril. See fenomen tuleb paremini välja madalamatel hapniku osarõhkudel, kuna siis on katoodi lähedases ruumis hapniku keemiline potentsiaal madalam ning seega hapniku väljumine katoodmaterjali struktuurist on soodustatud. LSC ja GSC korral muutub ühikraku ruumala suuremaks ka Co^{4+} ionide elektroreduseerimise tõttu Co^{3+} -ks. Leiti, et GSC korral toimuvad kineetilised muutused palju aeglasemalt kui LSC korral. See võiks tingitud olla sellest, et GSC võre on jäigem, kuna Gd ioon on väiksem ja raskem. LSM-i korral sellist sõltuvust ei täheldatud. LSM-i ühikraku ruumala ei sõltu hapniku partsiaalrõhust kuna Mn ioonid on tunduvalt stabiilsemad, ning neid ei saa nii kergelt redutseerida.

Elektrokeemilistest mõõtmistest selgus, et kõige aktiivsemaks katoodmaterjaliks on LSC, sellele järgneb GSC. LSM tulemusi ei saa elektrokeemiliste mõõtmiste aspektist LSC ja GSC tulemustega võrrelda, sest LSM-i optimaalne töötemperatuur on palju kõrgem. Nii madal- kui ka kõrgsageduslike protsesside aktivatsioon (toimumise kiirus) on tugevalt mõjutatud temperatuuri poolt. Madalsageduslikud moonutatud poolkaared kirjeldavad elektrokeemilisi protsesse (Faraday laenguülekanne, massiülekanne, O_2 adsorptsioon ja sellele järgnev dissotsatsioon) katoodi pinnal ja samuti poorides. Pookaarte väljavenitatud kuju viitab mitmele võrreldava kiirusega paralleelprotsessi toimumisele.

5. TÄNUAVALDUSED

Töö autor avaldab tänu ja austust oma juhendajale Indrek Kivile, kelle abi ja nõuta tööd sellisel kujul ei eksisteeriks. Samuti tänan Jaan Aruvälja, kes juhendas XRD mõõtmised ja seejärel aitas kokku seada difraktogrammid. Töö teostamist toetasid Sihtasutus Eesti Teadusfond (projekt ETF9352) ja SA Archimedes (projektid SLOKT12181T ja SLOKT10209T).

6. SUMMARY

Investigation of the influence at temperature, oxygen partial pressure and cathode polarization on solid oxide fuel cell cathode lattice parameters *in situ* measurement conditions

The solid oxide fuel cell cathode electrodes have been studied using electrochemical characterisation and *in situ* X-ray diffraction analysis methods at various electrode potentials, temperatures and oxygen partial pressures.

Analysis of x-ray diffraction data confirm that the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ (LSC), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x}$ (LSM) ja $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x}$ (GSC) electrode materials have perovskite structure and very good crystallinity. Also, any unwanted phases (for example carbonates) were not detected. For LSC and GSC, electrochemical *in situ* X-ray diffraction data show that temperature, oxygen partial pressure and negative electrode potential have noticeable and nearly reversible influence on the crystallographic cell volume of perovskite-type cathode materials. The crystallographic unit cell volume increases with the increase of negative electrode potential at fixed oxygen partial pressure and temperature. This effect is more expressed at lower oxygen partial pressure value. At lower oxygen partial pressure in cathode compartment, the influence of negative potential of cathode is more remarkable, which could be explained by lower oxygen chemical potential at lower oxygen partial pressures in gas phase and because of that more expressed release of oxygen from lattice is possible. For LSC and GSC, the increase of ionic radius of cobalt cation during reduction from Co^{4+} to Co^{3+} supports the increase of the unit cell size. For GSC cathode the kinetic measurements indicate that much longer time after exchange of applied potential is needed for achieving a new stable structure. It can be caused by Gd ion crystallographic parameters because Gd ion is heavier and smaller than La ion. There are no remarkable changes in LSM structure applying different electrode polarizations under *in situ* XRD conditions.

The electrochemical measurements show that most active cathode material is LSC. GSC is less active and LSM cannot be compared with two others, because LSM catalytic activity is low and it's activity expressed only at higher temperatures. Impedance spectroscopy data show that low and high frequency region processes rate depends on temperature.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. NEMA Standard, Publ. no. CV 1-1986, National Electrical MFgs. Assoc., New York 1986
2. S. C. Singhal, K. Kendall, High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications / edited by Subhash C. Singhal and Kevin Kendall, Elsevier Ltd, Oxford, 2003, lk 1
3. A. Hagen, M. L. Traulsen, W. R. Kiebach, B. S. Johansen, Spectroelectrochemical cell for *in situ* studies of solid oxide fuel cells. Journal of Synchrotron Radiation 19 (2012) 400-407
4. N. Q. Minh, High-Temperature Fuel Cells. Part 2: The Solid Oxide Cell, CHEMTECH, (1991), 120-126
5. S. C. Singhal, K. Kendall, High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications / edited by Subhash C. Singhal and Kevin Kendall, Elsevier Ltd, Oxford, 2003, lk 5
6. J. M. Andujar, F. Segura, Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2309-2322
7. A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. Journal of Power Sources 127 (2004) 273-283
8. Fergus W J, Hui R, Li X, Wilkinson D P, Zhang J, Solid Oxide Fuel Cells: Materials, Properties and Performance, Green Chemistry and Chemical Engineering, CRC Press, New York, 2009, lk 133-149
9. S. C. Singhal, K. Kendall, High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications / edited by Subhash C. Singhal and Kevin Kendall, Elsevier Ltd, Oxford, 2003, lk 98-99
10. Smart E L, Moore A E, Solid State Chemistry: An introduction, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, lk 77-82
11. Smart E L, Moore A E, Solid State Chemistry: An introduction, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, lk 80
12. Smart E L, Moore A E, Solid State Chemistry: An introduction, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, lk 88-91
13. A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications in Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, lk 143-248

14. N. P. Bansal, Z. Zhong, Combustion synthesis of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$ nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* 158 (2006) 148-153
15. I. Kivi, E. Anderson, P. Möller, G. Nurk, E. Lust, Influence of Microstructural Parameters of LSC Cathodes on the Oxygen Reduction Reaction Parameters. *Journal of the Electrochemical Society* 159(11) (2012) F743-F750
16. V. G. Sathe, A. V. Pimpale, V. Siruguri, S. K. Paranjpe, Neutron diffraction studies of provskite-type compounds $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$). *Journal of Physics: Condensed Matter* 8 (1996) 3889
17. Y. Masatomo, K. Taisuke, Neutron diffraction study of the perovskite-type lanthanum cobaltite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ at 1260 °C and 394 °C. *Solid State Ionics* 178 (2008) 1939
18. V.G. Sathe, S. K. Paranjpe, V. Siruguri, A. V. Pimpale, Novel magnetic phase in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.0 \leq y \leq 1.0$): a neutron diffraction study. *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998) 4045
19. I. Kivi, P. Möller, H. Kurig, S. Kallip, G. Nurk, E. Lust, Development of porous cathode powders for SOFC and influence of cathode structure on the oxygen electroreduction kinetics. *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1455-1458
20. E. Lust, G. Nurk, S. Kallip, I. Kivi, P. Möller, Electrochemical characteristics of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}|\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta} + \text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ half-cell. *Journal of Solid State Electrochemistry* 9(10) (2005) 674-683
21. E. Lust, P. Möller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, P. Nigu, K. Lust, Optimization of the cathode composition for the intermediate-temperature SOFC. *Journal of the Electrochemical Society* 152(12) (2005) A2306-A2308
22. I. Kivi, J. Aruväli, K. Kirsimäe, A. Heinsaar, G. Nurk, E. Lust, Oxygen stoichiometry in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes under applied potential as a function of temperature and oxygen partial pressure, measured by novel electrochemical in situ high-temperature XRD method. *Journal of the Electrochemical Society* 160(9) (2013) F1022-F1026
23. M. M. Kuklja, E. A. Kotomin, R. Merkle, Yu. A. Mastrikov, J. Maier, Combined theoretical and experimental analysis of processes determining cathode performance in solid oxide fuel cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5443
24. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751
25. E. Lust, P. Möller, I. Kivi, G. Nurk, S. Kallip, Electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Gd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{0.1925}$ electrolyte. *Journal of Solid State Electrochemistry* 9 (2005), 882-889

26. A. Feldhoff, J. Martynczuk, M. Arnold, M. Myndyk, I. Bergmann, V. Šepelak, W. Gruner, U. Vogt, A. Hähnel, J. Woltersdorf, Spin-state transition of iron in $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2961-2962

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina _____ **ALAR HEINSAAR** _____
(*autori nimi*)

(sünnikuupäev: _____ **22.02.1992** _____)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
„Erinevate tahkeoksiidkütuseelemendi katoodide võreparameetrite sõltuvus
potentsiaalst, hapniku osarõhust ja temperatuurist *in situ* mõõtmistingimustel“

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on _____ **INDREK KIVI** _____,
(*juhendaja nimi*)

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil,
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse
tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu,
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **31.12.2016** kuni autoriõiguse
kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega
isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus

25.05.2015